

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11213

(P2001-11213A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 08 J 5/18	CFD	C 08 J 5/18	CFD 4 F 0 7 1
C 08 L 87/02		C 08 L 87/02	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-185386

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999. 6. 30)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 松井 規和

京都府宇治市宇治橋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 川北 俊一

京都府宇治市宇治橋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

Fターム (参考) 4F071 AA44 AA81 AA86 AF20Y

BA01 BB06 BB08 BC01

4J002 CF062 CF071 CF101

(54) 【発明の名称】 柔軟性ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリエチレンテレフタレートフィルムにはないナイロンフィルムのような柔軟性、耐衝撃性を有するポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 分子量600~4000のポリテトラメチレングリコール単位を5~20重量%含有したポリブチレンテレフタレート (変性PBT) とポリエチレンテレフタレート (PET) が、変性PBT/PET=100/0~75/25 (重量比) の割合がなる柔軟性ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量600～4000のポリテトラメチレングリコール（PTMG）単位を5～20重量%含有したポリブチレンテレフタレート（変性PBT）とポリエチレンテレフタレート（PET）が、変性PBT/PET=100/0～75/25（重量比）の割合からなる柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項2】 引張弾性率が200MPa以下である請求項1記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項3】 変性PBTが、ジメチレンテレフタレートと1-4-ブタンジオールとのエステル交換物と、ポリテトラメチレングリコールとの重縮合反応により得られたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項4】 変性PBTが、PBT80～95重量%とPTMG20～5重量%とを混合し、熔融練練して製造したものであることを特徴とする請求項1又は2記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項5】 20℃におけるゲル値が5個以下、5℃におけるゲル値が10個以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項6】 衝撃強度が0.4J以上である請求項1～5のいずれかに記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項7】 変性PBTのガラス転移温度が30～57℃の範囲であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【請求項8】 同時二軸延伸方法により得られることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の柔軟性ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、包装用あるいは工業用分野において好適に利用できる柔軟性に優れたポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 PETに代表されるポリエステルフィルムは、機械的物性、耐熱性、加工性などの多くの点で優れているため、食品包装用や磁性テープ用などに広く用いられているが、柔軟性、耐衝撃性に乏しい。また、耐衝撃性、柔軟性に優れたナイロン6に代表されるナイロンフィルムは吸湿性が高いという問題がある。

【0003】 ポリエステルフィルムに柔軟性、耐衝撃性を与える方法としては、PETにダイマー酸を共重合する方法（特開平6-79776号公報、特開平6-190969号公報、特開平7-24895号公報）が提案されているが、耐熱性に劣るため、延伸時に延伸ロールにフィルムが巻き付いたりする問題があり、延伸後のフィルムにシワが入りやすく、高価であるため実用化には至っていない。

【0004】 また、PTMGを共重合したPBTフィル

ムの延伸方法としては、空冷式インフレーション方式による無延伸フィルム（特開昭57-51738号公報）や一軸延伸フィルム（特開平7-117118号公報）等が提案されているが、高結晶性のため二軸延伸は困難とされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ナイロンフィルムのような柔軟性、耐衝撃性を有するポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の分子量を有するPTMGを共重合したPBTとPETの特定の割合からなる原料を用いることにより上記課題が解決できるフィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は、分子量600～4000のPTMG単位を5～20重量%含有したPBT（変性PBT）とPETが、変性PBT/PET=100/0～75/25（重量比）の割合からなる柔軟性ポリエステルフィルムである。

【0008】

【発明の実施形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】 本発明における変性PBTを構成するPTMGの分子量は600～4000であり、好ましくは、1000～3000である。分子量が600未満の場合にはフィルムの機械特性が低下し、4000を超える場合には、フィルムの延伸が困難となる。

【0010】 本発明のフィルムにおいて、変性PBTを構成するPTMG単位の含有量は5～20重量%、好ましくは、8～15重量%である。PTMG単位の含有量が5重量%未満の場合には得られるフィルムの引張弾性率が高くなり、20重量%を超える場合には得られるフィルムにシワが生じやすく、また、常温でもフィルムが延びるため実用上取り扱いにくい。

【0011】 変性PBTのガラス転移温度は30～57℃、さらには45～55℃の範囲が好ましい。ガラス転移温度が30℃より低いと、延伸時の応力負荷が高くなって、延伸機への負担が大きくなり長時間生産に支障が生じ易く、また、得られるフィルムにシワが入りやすい。また、ガラス転移温度が57℃より高いとフィルムの衝撃強度が低くなる。

【0012】 本発明における変性PBTは、PBTの重合工程においてPTMGを添加して重縮合して得ることができるが、より簡便な方法としては、PBTとPTMGを押出機で熔融練することによっても得ることができる。

【0013】 本発明におけるPETは、公知の製法、すなわち、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとからのエステル交換方法、あるいは、テレフタル酸とエチレングリコールとからの直接エステル化法によりオリ

ゴマーを得た後、溶融重合、あるいは、さらに固相重合し得られるが、本発明の効果を損なわない範囲であれば他の成分を共重合することができる。

【0014】他の共重合成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサジカルボン酸等のジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンや乳酸などのオキシカルボン酸があげられる。また、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等のグリコール等があげられる。さらに、トリメリット酸、トリメシジン酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能化合物等を少量用いてもよい。

【0015】変性PBTまたはPETには、滑剤のほか、必要に応じて、フィルムの静電ビニング性付与剤としての金属化合物、あるいは難燃剤、消泡剤等の添加剤を配合してもよい。

【0016】本発明のフィルムを製造するためには、変性PBTとPETの混合比率を、変性PBT/PET=100/0〜75/25(重量比)、さらに好ましくは100/0〜90/10(重量比)とすることが必要である。変性PBTの混合比率が75重量%未満の場合には、フィルムの引張弾性率が高くなり、フィルムが白化し、さらには、製膜時にフィルムが脈動する現象(いわゆるバラス現象)が発現することがあり、フィルムの厚み斑が大きくなる。

【0017】本発明のフィルムを製造する方法としては、例えば、変性PBTとPETを混合したものを押出機に投入し、220〜280℃で加熱溶融した後、Tダイを備えた押出機よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法などにより、25℃以下に温度調節した冷却ドラム上に密着させて急冷し、得られた所望の厚みの未延伸シートをテンターで縦及び横方向に二軸延伸する方法によって製造することができる。二軸延伸法としては、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法等のテンター式二軸延伸法、及びインフレーション法等を用いることができるが、変性PBTは結晶性が高いため、逐次二軸延伸法ではフィルム中にネッキングが発生して、厚み不良、ネッキング箇所の白化、フィルム幅方向の物性に均等が取れない等の問題が生じ、実用性に乏しい。また、インフレーション法では得られるフィルムの強度が十分でなく実用性に乏しい。本発明のフィルムを製造するには、得

られるフィルムの物性および安定生産性の面から同時二軸延伸法が最も好適である。

【0018】本発明のフィルムを同時二軸延伸法により製造する場合には、未延伸シートの端部をテンター式同時二軸延伸機のクリップに把持させ、40〜150℃に加熱して縦及び横方向にそれぞれ2〜4倍程度に同時二軸延伸する。その後、弛緩率を数%として、80〜240℃で数秒間熱処理した後、室温まで冷却し、20〜200m/分の速度で巻き取って所望の厚みのフィルムを得る。延伸に際しては、未延伸シートを必要に応じて縦方向に1〜1.2倍程度に予備延伸した後、同時二軸延伸してもよい。

【0019】延伸後の熱処理は、フィルムの熱収縮率を小さくするための工程であり、熱処理は、熱風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法等公知の方法を採用することができるが、均一に精度良く加熱できることから熱風を吹き付ける方法が最適である。

【0020】本発明のフィルムには、さらに特定の性能を付与するために紫外線、α線、β線、γ線あるいは電子線等の照射、コロナ処理、プラズマ照射、火炎処理等の各種加工処理、またはポリアミド、ポリオレフィン等の樹脂の塗布、ラミネートあるいは酸化アルミニウム等金属の蒸着、あるいは酸化珪素、酸化チタン等のコーティング等を施すこともできる。

【0021】フィルム製造時や工程通過性をさらによくするためには、シリカ、アルミナ、カオリン等の無機滑剤を、必要量添加して製膜し、フィルム表面にスリッパ性を付与することが望ましい。さらに、フィルムの印刷加工性を向上させるため、例えば、帯電防止剤等を含有させることもできる。

【0022】さらに、本発明のフィルムは、次の(1)〜(4)の特性を満足することが好ましい。

- (1) 引張弾性率が2000MPa以下、好ましくは1500MPa以下
- (2) 20℃におけるゲル値が5個以下、好ましくは2個以下
- (3) 5℃におけるゲル値が10個以下、好ましくは3個以下
- (4) 衝撃強度が0.4J以上、好ましくは0.8J以上

【0023】引張弾性率が2000MPaより大きい場合、あるいは20℃におけるゲル値が5個より大きいと屈曲性に劣り、フィルムを伸縮、あるいは、振動させた際にピンホールが発生し、内容物が傷んだりする弊害が生じやすい。5℃におけるゲル値が10個より大きいと、低温下で使用した場合、特に冷凍食品用途ではピンホールが生じることがある。また、衝撃強度が0.4Jより小さいと、落袋時にフィルムが破綻したり、フィルムにひび割れが生じて、内容物がこぼれる場合があ

る。

【0024】フィルムの厚みは、5~50 μm 、通常10~20 μm が好適に用いられる。5 μm 未満の場合には機械的特性に劣り、50 μm より厚い場合にはゲルポ値が高く、屈曲性の劣るフィルムとなる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。本発明におけるフィルムの特性値の測定法は、次の通りである。

【0026】(1) 引張弾性率
ASTM D-882に準じて、幅10mm、長さ10.0mmの試料(n=5)で測定した。なお、データは縦方向と横方向の平均値で示す。

【0027】(2) ゲルポテスト(屈曲疲労ピンホール)

ASTM F-392に規定されたゲルポテスターを使用し、280 \times 190mmに切り取ったフィルムを所定の温度下で、1000回の繰り返し折り曲げ試験を実施した。試験後のピンホール個数を測定してゲルポ値とした。

【0028】(3) 衝撃強度
東洋精機製作所社製フィルムインパクトテスターを使用し、測定フィルムをランプで押さえ付け、1/2インチ径半球衝撃ヘッドで突き刺し、フィルムの衝撃強度を測定した。

【0029】(4) ガラス転移温度
Perkin Elmer社製7 Series Thermal Analysis Systemを用いて、昇温速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で融点以上に昇温し、5分以上放置した後、降温速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で0 $^{\circ}\text{C}$ まで急冷し、5分以上放置した後、再度昇温速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で融点以上まで昇温してガラス転移温度を求めた。なお、サンプル量は9~11mgとした。

【0030】(5) ヘイズ(曇度)

東洋電色社製ヘイズメーターTC-H DPKを使用し、ASTM D-1003-61に準拠して測定を行った。なお、ヘイズ値が7.0以上の場合にはフィルムの白度が高く、外観に問題があるものとした。

【0031】(6) 延伸時応力
90mm \times 90mmに切り取った未延伸シートを岩本製作所社製二軸延伸試験装置を用いて、有効延伸面積70mm \times 70mm、延伸温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、延伸速度3000%/分、3 \times 3倍に同時二軸延伸した際の応力を測定して最大応力を求めた。延伸時の応力が40MPa以上の場合、テンター式同時二軸延伸機を使用した場合、延伸機への負担がかり、長時間生産性に支障がある。

【0032】(7) フィルムのシワ
テンター式同時二軸延伸機で延伸した後、フィルム両端部のクリップ掴み部分を切断し、ロールに巻き取っていく時のフィルムのシワを観察した。シワの発生がひどい

場合を \times 、シワの発生がほとんど認められなかった場合を \bigcirc とした。

【0033】(8) 振動試験

厚さ60 μm のポリプロピレンシートをラミネートし、インパルスシーラーを用いて4方をシールして寸法200 \times 180mmの袋を作成した。次に、ナイロン6チップ(ユニチカ社製A1030BRF)と空気200mlを封入し、振研製振動試験機G-9114を用いて、23 $^{\circ}\text{C}$ および5 $^{\circ}\text{C}$ の条件で、振幅20mm、振動数5ヘルツ、加速度1Gの条件で1時間の振動試験を実施した後、ピンホールの有無を確認した。ピンホールの確認は、試験後の袋を水中に浸漬させ、空気漏れを確認した。なお、評価は5袋の試験体で実施し、ピンホール発生個数を調べた。5袋の試験体中、1袋でもピンホールの発生を確認した場合、不合格とした。

【0034】(9) 落袋性能

厚さ60 μm のポリプロピレンシートをラミネートしたフィルムを用い、インパルスシーラーを用いて4方をシールして、20 $^{\circ}\text{C}$ の水400mlの入った200mm \times 180mmの袋を作成し、これを1.5mの高さから落下させ、破袋あるいは水漏れを起こした袋の個数を調べた。なお、評価は5袋の試験体で実施し、破袋あるいは水漏れを起こした袋の個数を調べた。5袋の試験体中、1袋でも破袋あるいは水漏れを起こした場合、不合格とした。

【0035】実施例1

ジメチルテレフタレート194重量部、1,4-ブタンジオール108重量部、及びテトラブチルチタネート80ppm(ポリマーに対するチタン金属の重量に換算した数値)を加え、150 $^{\circ}\text{C}$ から210 $^{\circ}\text{C}$ に加熱昇温しながら2.5時間エステル交換反応を行った。得られたエステル交換反応生成物90重量部を重合部に移送し、テトラブチルチタネートを40ppm添加した後、分子量1100のPTMGを10重量部添加して減圧を開始し、最終的に1hPaの減圧下、210 $^{\circ}\text{C}$ から昇温し最終的に245 $^{\circ}\text{C}$ の温度で2時間熔融重合し、相対粘度1.60、PTMG単位10重量%の変性PBTを得た。次に、変性PBTとPET(相対粘度1.38)とを、変性PBT/PET=90/10(重量比)の割合で混合したものを、Tダイを具備した200mm ϕ 押出機を使用して、樹脂温度280 $^{\circ}\text{C}$ で熔融押出し、表面温度18 $^{\circ}\text{C}$ の冷却ドラムに密着させて冷却し、厚さ180 μm の未延伸シートを得た。次いで、この未延伸シートをテンター式同時二軸延伸機を用いて、温度75 $^{\circ}\text{C}$ で縦倍率3.5倍、横倍率3.5倍に延伸した後、200 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理し、横方向の弛緩率を3%とした後、室温まで冷却し、厚さ15 μm の二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの性能を表1に示した。

【0036】実施例2~5、比較例1~6

変性PBT中のPTMG単位の割合、変性PBTとPET

Tとの配合比率を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの性能を表1に示した。

【0037】実施例6

PBTとPTMGを90/10(重量比)の割合でチップ混合したものを二軸押出機で熔融混合して、チップ化して変性PBTを調整した。次に、得られた変性PBTとPETを変性PBT/PET=90/10(重量比)の割合で混合したものを、Tダイを具備した200mmφ押出機を使用して樹脂温度280℃で熔融押し出し、表

面温度18℃の冷却ドラムに密着させて冷却し、厚さ180μmの未延伸シートを得た。次いで、この未延伸シートをテンター式同時二軸延伸機を用いて、温度75℃で縦倍率3.5倍、横倍率3.5倍に延伸した後、200℃で熱処理し、横方向の弛緩率を3%とした後、室温まで冷却し、厚さ15μmの二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの性能を表1に示した。

【0038】

【表1】

	配合割合			フィルム性能										延伸時の 応力
	変性 PBT P M G	変性 PBT T	PBT T	延伸率 %	ゲル含量 %		衝撃 強度 (J)	シワ ○	ヘイ ズ (%)	落袋試験		振動試験		
					5℃	20℃				23℃	5℃	23℃	5℃	
実施例1	10	90	90	10	700	0	0	0.62	○	4.8	0/5	0/5	0/5	28
実施例2	"	"	100	0	450	0	0	1.12	○	3.0	0/5	0/5	0/5	30
実施例3	7	93	90	10	950	1	0	0.59	○	4.9	0/5	0/5	0/5	28
実施例4	15	85	"	"	600	0	0	0.70	○	4.9	0/5	0/5	0/5	34
実施例5	10	90	80	20	950	2	0	0.58	○	5.3	0/5	0/5	0/5	25
実施例6	"	"	90	10	950	0	0	0.65	○	5.0	0/5	0/5	0/5	30
比較例1	0	0	0	100	4500	>20	>20	0.30	○	2.5	5/5	5/5	5/5	20
比較例2	3	97	90	10	2900	5	1	0.41	○	4.5	2/5	0/5	0/5	25
比較例3	22	78	100	0	250	0	0	1.23	×	4.5	0/5	0/5	0/5	55
比較例4	"	"	90	10	300	0	0	0.91	×	6.7	0/5	0/5	0/5	49
比較例5	10	90	70	30	1200	11	2	0.95	○	9.3	4/5	0/5	2/5	23
比較例6	"	"	50	50	1550	15	6	0.30	○	12.4	5/5	5/5	5/5	23

【0039】実施例1～6では、延伸時の応力も良好で、延伸時のシワの発生もなく良好な操作性を示し、得られたフィルムは、外観に優れ、落袋性能、振動試験にも合格する性能を有していた。比較例1は変性PBTを含有していないため、落袋試験、振動試験で不合格となった。比較例2の変性PBT中のPTMG単位が5重量%に満たないフィルムでは、落袋試験で不合格となっ

た。比較例3、4の変性PBT中のPTMG単位が20重量%を越えるフィルムでは、延伸時の応力が高く、フィルムにシワが発生し、操作性が悪かった。比較例5、6の変性PBTの配合比率が75重量%に満たないフィルムではヘイズが高く外観に劣り、落袋試験、振動試験共に良くなかった。